

539,074

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058501 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/34, H05K 1/03 (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016142
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-374034
2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 登造 (YAMAGUCHI, Takanari) [JP/JP]; 〒305-0045 茨城県つくば市 梅園 2-1 3-1-5-2 0 2 Ibaraki (JP). 熊田 浩明 (KUMADA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒300-0335 茨城県 稲敷郡 阿見町岡崎 2-1 7-9-2 0 2 Ibaraki (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ARAMID LAMINATE

(54) 発明の名称: アラミド積層体の製造方法

(57) Abstract: A method for producing an aramid laminate by impregnating the surface and inside of an aramid paper with a liquid crystal polymer so as to form a laminate composed of a layer of the aramid paper and a layer of the liquid crystal polymer is disclosed.

(57) 要約: 液晶ポリマーをアラミド紙の表面およびその内部に含浸させ、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを積層することからなるアラミド積層体の製造方法。

WO 2004/058501 A1

明細書

アラミド積層体の製造方法

技術分野

本発明は、モーターやトランス等の絶縁体等やプリント配線基板等の電子・電気回路基板等に用いられるアラミド積層体に関する。

背景技術

アラミド紙は耐熱性に優れることから、絶縁材料、プリント配線板等の基材等の用途に広く用いられており、例えば、アラミド紙を用いた絶縁材料として、アラミド紙とポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」という。）フィルムとを積層一体化したアラミド積層体が提案されている（特開平7-32549号公報）。

しかし、ハンダリフロー等の工程により該アラミド積層体が高温にさらされた場合、PET自体がハンダ耐熱性に劣ることから該アラミド積層体に反り等の変形が生じる場合があった。

また、アラミド紙を用いたプリント配線板の基材として、アラミド紙を熱硬化性樹脂と組み合わせたアラミド積層体が提案されている（特開2000-141522号公報）。

しかし、熱硬化性樹脂は吸湿率が大きいため、該プリント配線板に実装された電子部品の電氣的信頼性が、温度や湿度等の動作環境によって低下する場合があった。

一方、基材用途等に用いられるアラミド紙以外の耐熱材料の例として、耐熱性の液晶ポリマーフィルムをプリント配線板の基材とする積層体が提案されている（特開平08-323923号）。

しかし、液晶ポリマーは異方性を有することから、さらなる微細な回路配線が要求される分野等では、液晶ポリマーの異方性によりプリント配線板の膨張率が

該配線板の方向毎に異なるため、回路配線の加工がさらに困難となったり、該配線板の熱膨張による回路配線の破断を抑制することが困難な場合があった。

本発明の目的は、半田耐熱性、低吸湿性に優れるアラミド積層体の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アラミド紙からなる層および液晶ポリマーからなる層を、それぞれ少なくとも一層以上積層することにより、半田耐熱性、低吸湿性に優れるアラミド積層体が見出され、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

液晶ポリマーをアラミド紙の表面およびその内部に含浸浸透させることにより、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを積層するアラミド積層体の製造方法または、

アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを、液晶ポリマーの流動温度より30℃低い温度から、400℃未満の温度範囲で、面圧10kg/cm²以上または線圧20kg/cm以上の圧力で熱融着するアラミド積層体の製造方法に関するものであり、上記いずれかに記載の製造方法により得られたアラミド積層体からなる回路基板に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で用いるアラミド紙について説明する。

本発明のアラミド紙は、アラミドフィブリッドやアラミド短繊維等からなる耐熱性紙であり、一般にはこれらのアラミドフィブリッドやアラミド短繊維等を湿式抄造する方法により製造される。なお、「フィブリッド」とはデュポン社による造語で抄紙性のある微細な繊維状物を意味する。

アラミド紙は、一般的には、p-アラミド、m-アラミド等、全芳香族のアラミドからなるフィブリッドや短繊維等を通常、単独または適宜組み合わせた紙である。

ここで、p-アラミドとは、分子中の二つのアミノ基がベンゼン環のパラ位に互いに置換した1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル等に代表される芳香族ジアミン類と、分子中の二つのカルボキシル基がベンゼン環のパラ位に互いに置換したテレフタル酸等に代表される芳香族ジカルボン酸類との交互共重合体であり、アミノ基およびカルボキシル基が互いに縮合したアミド結合構造を持つ。このようなp-アラミドとしては、例えばポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリ(p-ジフェニルエーテルテレフタルアミド)等が挙げられる。また、m-ポリアミドとは上記p-アラミドの結合関係がパラ位からメタ位に変更された以外は同様な分子構造を持つものであり、例えばポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)等を例示することができる。

アラミドフィブリッドを製造する方法に制限は無いが、具体的にはアラミドを含有する溶液、例えば硫酸溶液、NMP等の有機溶液等を湿式沈殿する方法により得ることができる。またアラミド紙の製造方法にも制限はないが、例えば、上記フィブリッドやアラミド短繊維等を水性液中に分散させ、0.01~1.0重量%程度の希薄スラリー状態とした後、抄紙機によりウェブとし、その後、搾水工程、乾燥工程を経てアラミド紙とする方法等が挙げられる。このアラミド紙の抄造時に、必要に応じて他の耐熱性樹脂の繊維やパルプ等を配合することもできる。具体的には、例えば全芳香族ポリエステルを含む液晶ポリマー、芳香族ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)等のスーパーエンジニアプラスチック類の繊維やパルプ等を配合することが可能である。また、必要に応じてアラミド紙にカレンダー加工等を施すことにより、アラミド紙に必要な機械特性を付与したり、その厚み、密度等を調整することができる。

上記の方法により、アラミド紙からなる層に液晶ポリマーからなる層を積層することができるが、金属層に液晶ポリマーからなる層を設ける場合等のアラミド

積層体の製造方法も上記方法と同様の方法で実施することができる。

アラミド積層体の製造の際、一つの層の上に各層を一層ずつ積層していく段階的な製造方法によりアラミド積層体を製造してもよいし、熱プレスや熱ロール等の方法により、各層を一度に積層する製造方法によりアラミド積層体を製造してもよい。

本発明で使用する液晶ポリマーは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれる、熔融時に光学的異方性を示すポリマーである。この様な液晶ポリマーとしては、例えば、ポリマー主鎖に脂肪族炭素を含まない全芳香族ポリエステル、ポリマー主鎖に脂肪族炭素を含む芳香族ポリエステル等の液晶ポリエステル類、ポリエステルイミド等の液晶イミド類、ポリエステルアミド等の液晶アミド類や、それらを含む樹脂組成物が挙げられる。好ましくは液晶ポリエステル類やそれを含む樹脂組成物であり、さらに好ましくは全芳香族液晶ポリエステルやそれを含む樹脂組成物である。

液晶ポリエステル等に代表される液晶ポリマーを具体的に例示すると、例えば

(1) 芳香族ジカルボン酸から導かれる繰返し単位と芳香族ジオールから導かれる繰返し単位と芳香族ヒドロキシカルボン酸から導かれる繰返し単位との組み合わせからなるもの

(2) 異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸から導かれる繰返し単位の組み合わせからなるもの

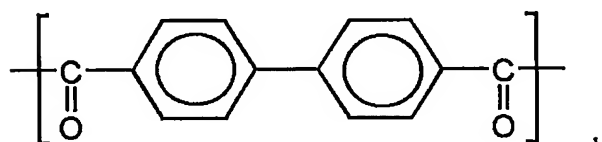
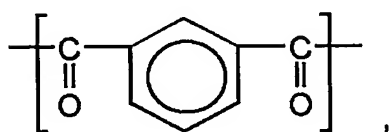
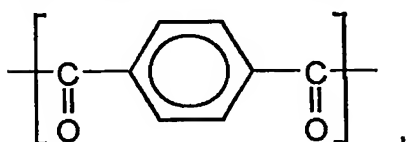
(3) 芳香族ジカルボン酸から導かれる繰返し単位と芳香族ジオールから導かれる繰返し単位との組み合わせからなるもの

(4) ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの

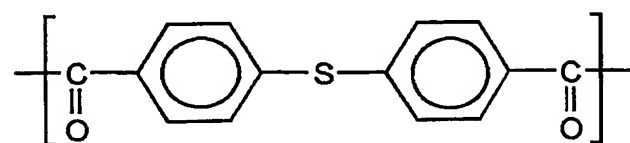
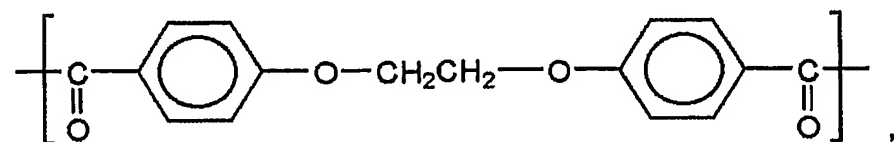
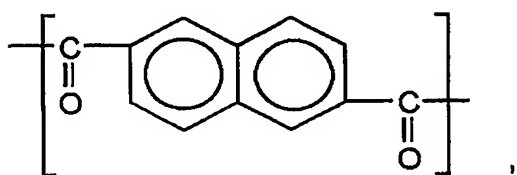
等が挙げられる。これらは通常、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。上記(1)～(3)のそれぞれの組み合わせからなる液晶ポリエステルは、全芳香族液晶ポリエステルであれば好ましい。なお、上記液晶ポリエ

ステルの製造に用いる芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用することもできる。さらに、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、芳香核がハロゲン原子、アルキル基、アリール基等で置換されたものを使用することもできる。繰り返し単位の例として以下が挙げられる。

①芳香族ジカルボン酸に由来する下記繰り返し構造単位：



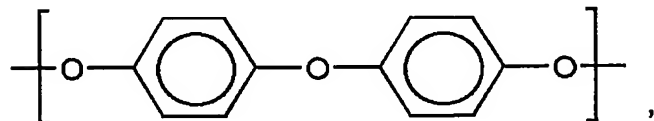
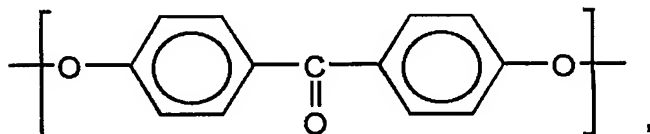
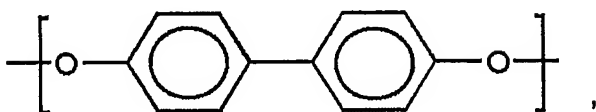
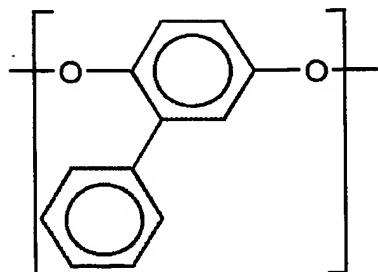
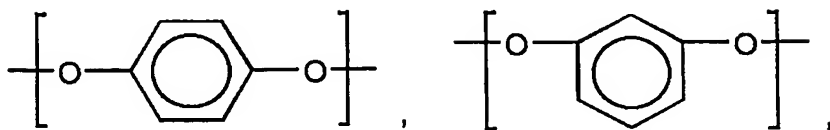
各構造におけるベンゼン環の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。



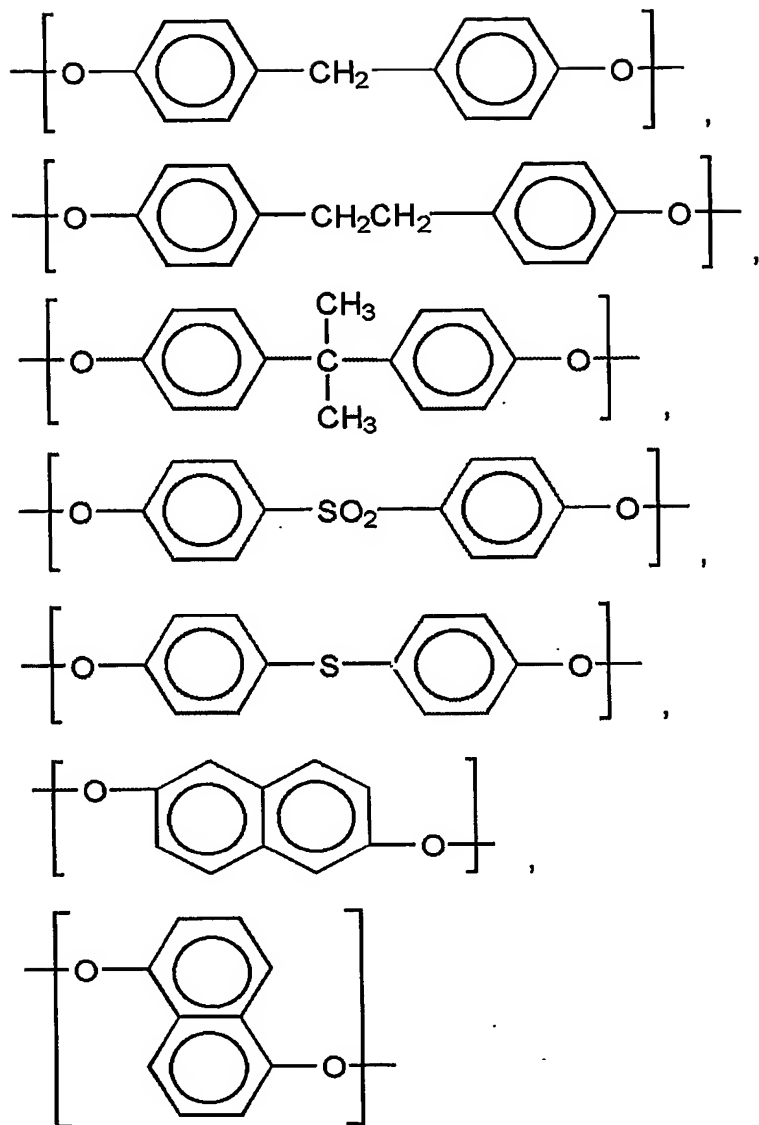
各構造におけるベンゼン環の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール

基で置換されていてもよい。

②芳香族ジオールに由来する下記繰返し構造単位：

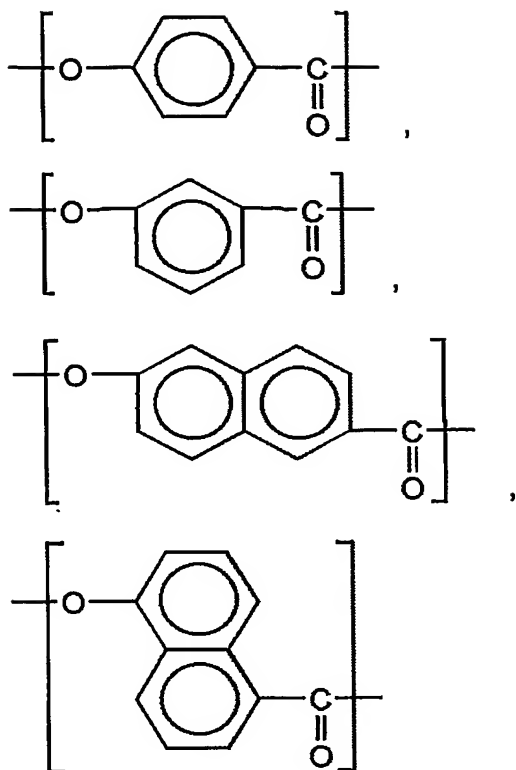


各構造におけるベンゼン環の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。



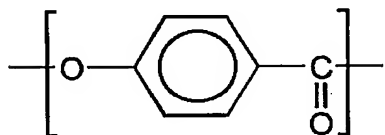
各構造におけるベンゼン環の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。

③芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する下記繰返し構造単位：



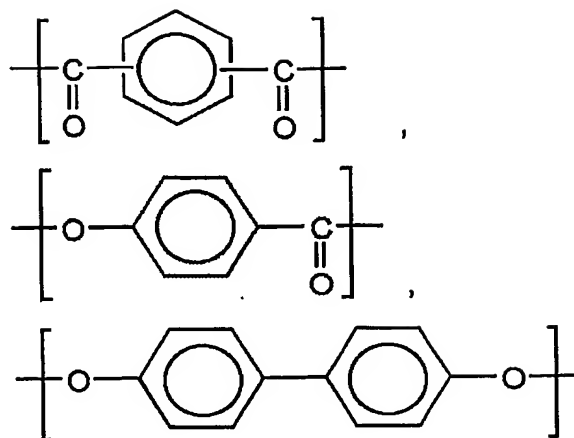
各構造におけるベンゼン環の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アリール基で置換されていてもよい。

耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは

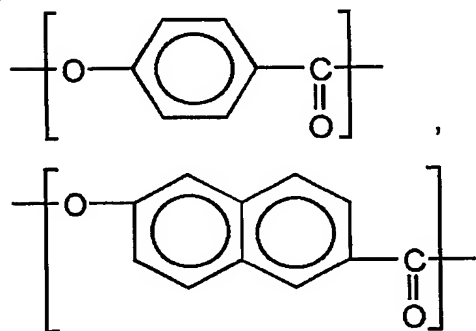


なる繰り返し単位を含むものであり、さらに好ましくは該繰り返し単位を少なくとも全体の30モル%以上含むものである。繰り返し単位の組み合わせが下記(I)～(VI)のいずれかのものが好ましい。下記の液晶ポリエステルには芳香族環にハロゲン基、アルキル基、アリール基が置換したものを用いることができる。

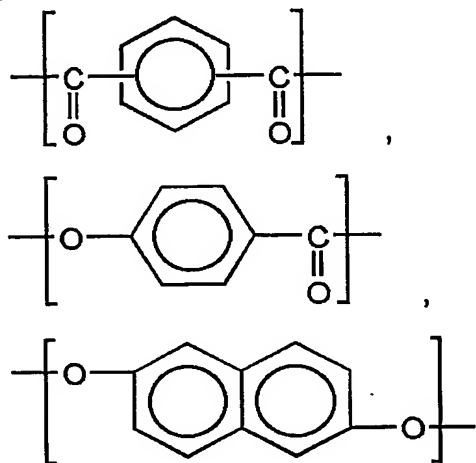
(I)



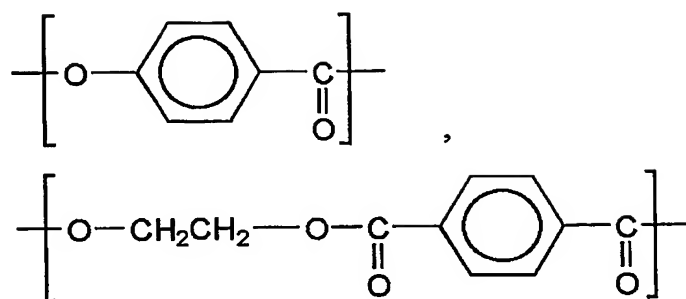
(II)



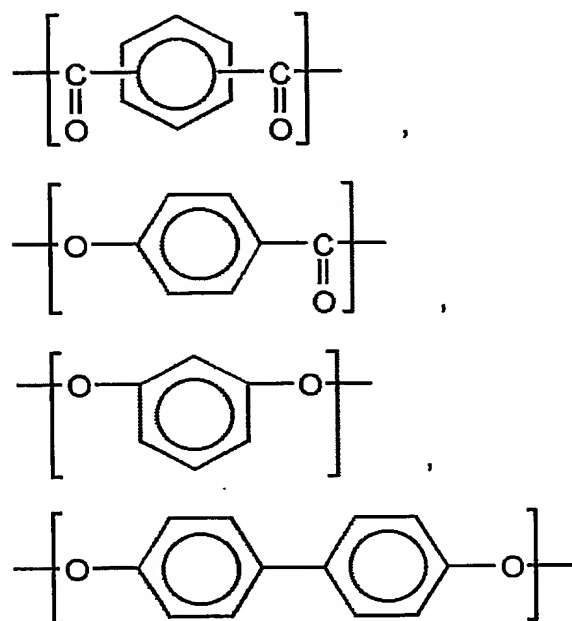
(III)



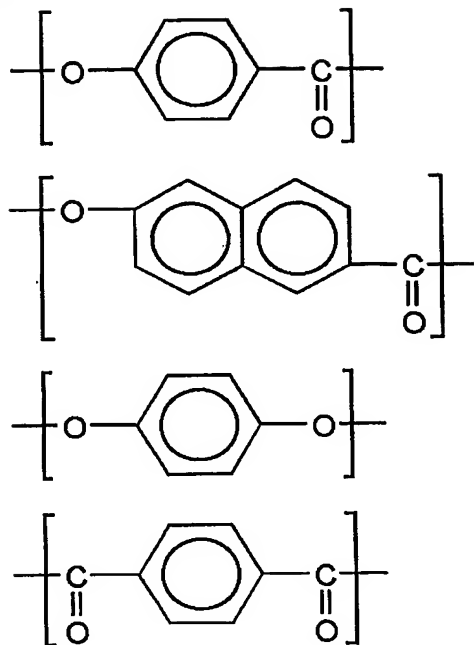
(IV)



(V)

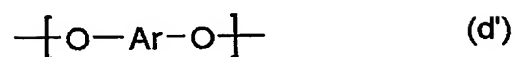
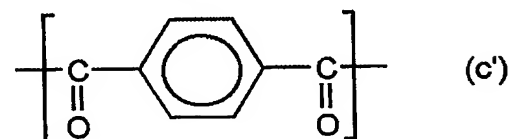
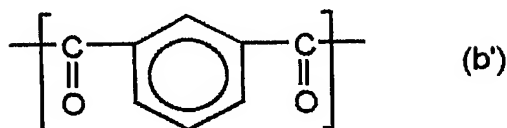
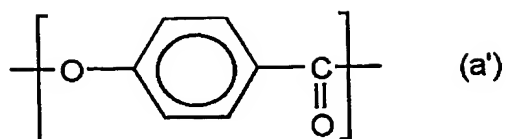


(VI)



該液晶ポリエステル (I) ~ (VI) の製法については、例えば特公昭 4 7 - 4 7 8 7 0 号公報、特公昭 6 3 - 3 8 8 8 号公報、特公昭 6 3 - 3 8 9 1 号公報、特公昭 5 6 - 1 8 0 1 6 号公報、特開平 2 - 5 1 5 2 3 号公報等に記載されている。これらの中で好ましくは (I)、(II) または (IV) の組み合わせであり、さらに好ましくは (I) または (II) の組み合わせが挙げられる。

特に高い耐熱性が要求される分野には液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位 (a') が 3 0 ~ 8 0 モル%、繰り返し単位 (b') が 0 ~ 1 0 モル%、繰り返し単位 (c') が 1 0 ~ 2 5 モル%、繰り返し単位 (d') が 1 0 ~ 3 5 モル% からなる液晶ポリエステルが好ましく使用される。



(式中、Arは2価の芳香族基である。上記(a')～(d')の芳香族環にはハロゲン基、アルキル基、アリール基が置換したものをを用いることができる。)

繰返し単位(d')は上述のジオールが好ましく、特に高い耐熱性が要求される用途には全芳香族のジオールが好ましい。

用いる液晶ポリエステルは、使用後の焼却による廃棄の容易さの観点から炭素、水素、酸素のみからなる組み合わせによる液晶ポリエステルが好ましく用いられる。

液晶ポリマーからなる層として液晶ポリマーフィルムを使用することができるが、この様な液晶ポリマーフィルムを安定的に得るという成形性の観点から、該液晶ポリマーは(A)液晶ポリエステルを連続相とし、(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散層とする液晶ポリエステル樹脂組成物を用いることがさらに好ましい。

上記の液晶ポリエステル樹脂組成物に用いられる成分(B)は、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体が好ましい。このような液晶ポリエステルと反応性を有する官能基としては、例えば、オキサゾリル基やエポキシ基、アミノ基等が挙げられる。好ましくは、エポキシ基である。

エポキシ基等は他の官能基の一部として存在していてもよく、そのような例としては例えばグリシジル基が挙げられる。

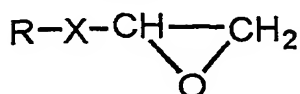
共重合体（Ｂ）において、液晶ポリエステル等の液晶ポリマーに対し反応性を有する官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されるものではなく、公知の方法で行うことができる。例えば共重合体の合成段階で、該官能基を有する単量体を共重合により導入することも可能であるし、共重合体に該官能基を有する単量体をグラフト共重合することも可能である。

共重合体（Ｂ）は、熱可塑性樹脂であってもゴムであってもよいし、熱可塑性樹脂とゴムの混合物や反応物であってもよい。液晶ポリエステル樹脂組成物を用いて得られるフィルムまたはシート等の成形体の熱安定性や柔軟性を重視する場合にはゴムを選択することができる。

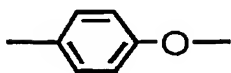
共重合体（Ｂ）がゴムである場合、

液晶ポリエステル等の液晶ポリマーと反応性を有する官能基を有する共重合体としてエポキシ基を有するゴムが例示でき、例えば（メタ）アクリル酸エステル－エチレン－（不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジルーエーテル）共重合体ゴム等を挙げることができる。

ここで（メタ）アクリル酸エステルとはアクリル酸またはメタクリル酸とアルコール類から得られるエステルを意味する。アルコール類としては、炭素原子数１～８の水酸基含有化合物が挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルの具体例としてはメチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*－ブチルアクリレート、*n*－ブチルメタクリレート、*tert*－ブチルアクリレート、*tert*－ブチルメタクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート等を挙げることもできる。なお、（メタ）アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび不飽和グリシジルーエーテルの例としては、例えば下記一般式



(式中、Rは、エチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基を表し、Xは、 $-C(O)O-$ 、 $-CH_2-O-$ または



を表す。)を挙げることができる。

不飽和カルボン酸グリシジルエステル例としては例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステル等を挙げることができる。

不飽和グリシジルエーテルとしては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が例示される。

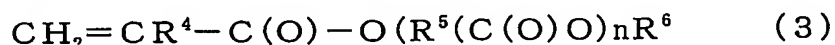
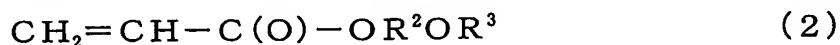
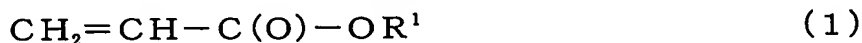
上記の共重合体ゴムの中でも、共重合体中の(メタ)アクリル酸エステルモノマー単位の含量が40～97重量%のものが好ましく、45～70重量%の範囲であればなお好ましい。

エチレンモノマー単位の含量については3～50重量%の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは10～49重量%の範囲のものが好ましい。不飽和カルボン酸グリシジルエーテルモノマー単位および/または不飽和グリシジルエーテルモノマー単位の含量については、好ましくは0.1～30重量%の範囲であり、0.5～20重量%の範囲がより好ましい。

該共重合体ゴムは、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合等によって製造することができる。なお、代表的な重合方法は、特公昭48-11388号公報、特開昭61-127709号公報等に記載された方法であり、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500 kg/cm² (49.0 MPa) 以上、温度40～300℃の条件により製造することができる。

上記のゴムに加えて液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムや、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムも用いることができる。

ここでいうアクリルゴムの単量体としては、具体的には一般式(1)～(3)



(式中、 R^1 は炭素原子数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す。 R^2 は炭素原子数1～12のアルキレン基を、 R^3 は炭素原子数1～12のアルキル基を示す。 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 は、炭素原子数3～30のアルキレン基、 R^6 は炭素原子数1～20のアルキル基またはその誘導体、 n は1～20の整数を示す。)等で表される単量体を挙げることもできる。

液晶ポリエステルに代表される液晶ポリマーと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムの構成成分比については、上記の一般式(1)～(3)で表される単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を40～99.9重量%とし、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルーエーテルを0.1～30重量%とし、上記の一般式(1)～(3)で表される単量体と共重合可能な不飽和単量体を0～30重量%とするのが代表的である。

上記一般式(1)で表されるアクリル酸アルキルエステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレート等を挙げることもできる。これらの一種または二種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

また、上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えばメトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブ

トキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等を挙げることができる。これらの一種または二種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

上記一般式(3)で表されるアクリル酸誘導体としては、例えばアクリロイルオキシ酪酸メチルエステル、メタクリロイルオキシヘプタン酸メチルエステル等を挙げることができる。これらの一種または二種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

アクリルゴムの構成成分として、上記の一般式(1)～(3)で表される単量体と共重合可能な不飽和単量体を必要に応じて用いることができる。

この様な不飽和単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

該アクリルゴムの製法は特に限定するものではなく、例えば特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはWO95/04764等に記載されているような公知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合あるいはバルク重合で製造することができる。

上記アクリルゴムの他、前記液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとしては、例えば(a)ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とするシーケンスと(b)共役ジエン化合物を主体とするシーケンスからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴム等が挙げられる。

上記(a)のビニル芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビ

ニルナフタレン等を挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。

(b) の共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等を挙げることができ、ブタジエンまたはイソプレンが好ましい。

かかるビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体またはその水添物は、公知の方法で製造することができ、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等にその方法が記載されている。

。

共重合体(B)として用いるゴムは必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。

上記の(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物等を用いることにより達成されるが、これらに限定されるものではない。

共重合体(B)がゴム以外の熱可塑性樹脂の場合は、例えば、

(a) エチレン

(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステルモノマーおよび/または不飽和グリシジルエーテルモノマー

(c) エチレン系不飽和エステル化合物

以上の(a)と(b)、または(a)と(b)と(c)とを反応させて得られるエポキシ基含有エチレン共重合体を例示することができる。中でも、共重合体中のエチレン単位が50~99重量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステルモノマー単位および/または不飽和グリシジルエーテルモノマー単位が0.1~30重量%、エチレン系不飽和エステル化合物単位が0~50重量%の範囲のものであることが好ましい。さらにはこれらの中でも不飽和カルボン酸グリシジルエステルモノマー単位および/または不飽和グリシジルエーテルモノマー単位の範囲が0.5~20重量%であればなお好ましい。

上記のエチレン系不飽和エステル化合物(c)の例としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられるが、中でも酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

該エポキシ基含有エチレン共重合体の例としては、例えばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸メチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸エチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体等が挙げられる。

該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトフローレート（以下、MFRということがある。JIS K7210、190℃、2.16kg荷重）は、好ましくは0.5～100g/10分、さらに好ましくは2～50g/10分である。メルトフローレートはこの範囲外であってもよいが、メルトフローレートが100g/10分を越えると組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5g/10分未満では成分(A)の液晶ポリエステルに代表される液晶ポリマーとの相溶性が劣り好ましくない。

また、該エポキシ基含有エチレン共重合体については、曲げ弾性率が10～1300kg/cm²（0.98～127.49MPa）の範囲のものを選ぶことができるが、20～1100kg/cm²（1.96～107.87MPa）のものがさらに好ましい。

該エポキシ基含有エチレン共重合体は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、500～4000気圧、100～300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高压ラジカル重合法により製造される。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法によっても製造する

ことができる。

共重合体 (B) としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステルモノマー単位および／または不飽和グリシジルーテルモノマー単位が共重合体中に 0.1～30 重量%含まれるものを用いることが好ましい。

共重合体 (B) は、結晶の融解熱量が 3 J/g 未満のものを用いることが好ましい。

ムーニー粘度が 3～70 のものが好ましいが、3～30 のものがより好ましく、さらには 4～25 のものが特に好ましい。

ここでいうムーニー粘度は、JIS K6300 に準じて 100℃ ラージローターを用いて測定した値をいう。これらの範囲外であると、組成物の熱安定性が低下する傾向にある。

用いる共重合体 (B) は、使用後の焼却による廃棄の容易さの観点から炭素、水素、酸素のみからなる組み合わせによる共重合体が好ましい。

本発明で使用する液晶ポリエステル樹脂組成物の例は、(A) 液晶ポリエステルを 56.0～99.9 重量%、好ましくは 70.0～99.9 重量%、さらに好ましくは 80～98 重量%とし、(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を 44.0～0.1 重量%、好ましくは 30.0～0.1 重量%、さらに好ましくは 20～2 重量%含有する樹脂組成物が挙げられる。

(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を含有するフィルムはアラミド紙との密着性が強くなりより好ましい。

液晶ポリエステル (A) および共重合体 (B) を含んでなる液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては公知の方法を用いることができる。たとえば、溶液状態で各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。具体的には熔融状態で各成分を混練する方法を選ぶことができる。熔融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。

熔融混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度は 200～360℃ の範

囲を選ぶことができ、さらには230～350℃の範囲で実施することが可能である。

混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

液晶ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂等の離型改良剤等の各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することができるが、ハロゲン以外のものや燃焼後に灰分が残らないものを用いることが好ましい。

本発明のアラミド積層体の製造方法は、上記アラミド紙からなる層の内部に、上記液晶ポリマーまたはその組成成分を含浸させ、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーを含む層とを積層する方法である。具体的には、例えば液晶ポリマーのパウダーをアラミド紙からなる層の表面に噴霧、または付着させた後、加熱して溶解し、アラミド紙の内部に含浸させる方法、溶媒に溶かした液晶ポリマーをアラミド紙に塗付し、アラミド紙の内部に含ませた後、溶媒を乾燥する方法、液晶ポリマーを含むフィルム状成形体（以下、「液晶ポリマーフィルム」という。）をアラミド紙に重ねて熱融着するし、アラミド紙の内部に含浸させる方法等が挙げられる。貼合等の加工性、作業性等の観点から、液晶ポリマーフィルムをアラミド紙に重ねて熱融着する方法が好ましい。

上記の液晶ポリマーフィルムをアラミド紙に重ねて熱融着する方法としては、例えば、熱プレスや熱ロール等を用いて熱融着させる方法が挙げられる。

この様な熱融着等の方法により、アラミド紙の空隙に液晶ポリマーが含浸し、液晶ポリマーがアラミド紙の表面およびその内部に含浸することにより、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とが積層される。その結果、液晶ポリマーとアラミド紙との接着性をより高めることができることから熱プレスや熱ロール等を用いて熱融着することが好ましい。液晶ポリマーはアラミド紙の内部の

全部に含浸してもよく、また該内部の一部に含浸していてもよい。

熱融着の際の温度範囲は、通常、液晶ポリマーの流動温度より 30℃低い温度から、400℃未満の範囲である。加熱温度が液晶ポリマーの流動温度より 30℃低い温度よりさらに低いと液晶ポリマーが十分溶融しない場合がある。また、400℃以上の温度であると、液晶ポリマーの一部が熱分解する場合がある。

液晶ポリマーフィルムとアラミド紙とを熱融着させる場合の圧力は、熱プレス等を用いる場合は、通常その面圧は 10 kg/cm²以上に設定される。熱ロールを用いる場合は、通常その線圧は 20 kg/cm 以上に設定される。

ここで流動温度 (FT) とは、毛細管型レオメーターで測定され、4℃/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重 100 kgf/cm²のもとで、内径 1 mm、長さ 10 mm のノズルから押し出した時に、該溶融粘度が 48,000 ポイズを示す温度 (°C) をいう。

液晶ポリマーフィルムを成形する方法としては、液晶ポリマーを溶媒に溶解させた溶液からキャスト法によって得る方法、熱プレスにより成形する方法、Tダイやインフレーションダイスを用いた成形方法等をあげることができる。

なかでも、Tダイから溶融樹脂を押出し巻き取る Tダイ法、環状ダイスを設置した押出機から溶融樹脂を円筒状に押出し、冷却し巻き取るインフレーション成形法、熱プレス法、またはカレンダーもしくはロールを用いた成形法等が好ましく用いられ、さらに好ましくは、Tダイ法、より好ましくはインフレーション成形法である。

インフレーション成形には、上記 (A) 液晶ポリエステルと (B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体による液晶ポリエステル樹脂組成物が好ましく用いられる。より好ましくは、ブロー比 (樹脂の流れ方向と直交した方向 (TD) への延伸比) 1.5 以上 10 未満、ドローダウン比 (樹脂の流れ方向 (MD) への延伸比) 1.5 ~ 50 である。

インフレーション成形時の設定条件が上記の範囲外であると、厚さが均一でしわの無い高強度のフィルムを得るのが困難となる場合がある。すなわち、ブロー

比が1.5未満であると得られたフィルムのTD方向の強度が十分でないことがあり好ましくない。また、ブロー比が10以上であると、安定した厚みのフィルムが得られないことがあり好ましくない。また、ドローダウン比が1.5未満であると得られたフィルムのMD方向の強度が十分でないことがあり好ましくない。また、ドローダウン比が50以上であると、安定した厚みのフィルムが得られないことがあり好ましくない。

液晶ポリマーフィルムの厚みに特に制限は無く、アラミド紙の厚みや最終的に要求されるアラミド積層体の厚みによって適宜定められるが、通常は $0.5\mu\text{m}$ 以上 2mm 以下の範囲のものであり、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下である。

用いる液晶ポリマーの常用耐熱温度は、通常 140°C 以上であり、 160°C 以上であれば好ましい。ここで、常用耐熱温度とは、MD方向の引張破断強度が半分になる時間が4000時間である温度を示す。さらに該液晶ポリマーのはんだ耐熱温度は通常 250°C 以上であり、 280°C 以上であれば好ましい。ここでははんだ耐熱温度は、加熱したハンダ浴に10秒間フィルムを浸漬し、収縮、熱分解による発泡が認められない上限の温度を示す。

液晶ポリマーの水蒸気透過度については、通常 $1.0\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下であり、好ましくは $0.8\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下である。水蒸気透過度が大きいと、アラミド紙と積層した後得られるアラミド積層体の吸水が大きくなるおそれがあり好ましくない。その吸水率は、好ましくは0.2%未満であり、さらに好ましくは0.1%未満である。吸水率が大きいと、アラミド積層体を配線基板として使用する際に、その加工時に銅箔との貼合不良等を生じることがあり好ましくない。

液晶ポリマーの表面自由エネルギーは、 $35\text{dyne}/\text{cm}$ 以上であることが好ましい。それ未満であると、アラミド紙との貼合ムラが生じたり、得られたアラミド積層体を塗装板、樹脂、金属、木材等に接着させた場合、長時間の使用中に剥離するおそれがあり好ましくない。液晶ポリマーフィルム等の液晶ポリマーの表面

自由エネルギーが 35 dyne/cm未満であった場合には、コロナ処理等の表面処理をしてもよい。

上記にて得られたアラミド積層体にさらに金属層を積層してもよい。

金属層に用いられる金属は、金、銀、銅、鉄等の導体金属からなるものであり、通常は銅が用いられる。金属層を形成する方法としては、例えば、金属箔を用いて形成する方法や、アラミド紙からなる層や液晶ポリマーからなる層の上に金属メッキや金属蒸着等により形成する方法等が挙げられる。金属箔は圧延箔や電解箔等が通常用いられる。金属メッキは電解メッキでも無電解メッキでもよい。金属層の上にさらに別の層を積層してもよく、金属箔に対しエッチング処理等を行うことにより金属層に配線回路パターンをあらかじめ形成してもよい。アラミド積層体が「アラミド紙からなる層および液晶ポリマーからなる層をそれぞれ少なくとも一層以上含んでなる積層体」である場合、このようなアラミド積層体の具体例としては、例えば、①液晶ポリマーからなる層、②アラミド紙からなる層および③液晶ポリマーからなる層の様に、①～③の順番で各層を含んでなる3層のアラミド積層体等が挙げられる。該アラミド積層体は上記の3層のアラミド積層体の例示に限定されることはなく、各層の積層順序や積層数は任意に設定することができる。

アラミド積層体が、「アラミド紙からなる層、液晶ポリマーからなる層および金属層とをそれぞれ少なくとも一層以上含んでなる積層体」である場合、このようなアラミド積層体の具体例としては、例えば、①金属層、②液晶ポリマーからなる層、③アラミド紙からなる層および④液晶ポリマーからなる層の様に、①～④の順番で各層を含んでなる4層のアラミド積層体、①金属層、②液晶ポリマーからなる層、③アラミド紙からなる層、④液晶ポリマーからなる層および⑤金属層の様に、①～⑤の順番で各層を含んでなる5層のアラミド積層体等を例示することができる。これらの金属層を含むアラミド積層体は上記の4～5層のアラミド積層体の例示に限定されることはなく、各層の積層順序や積層数は任意に設定することができるが、アラミド積層体は、液晶ポリマーからなる層と液晶ポリマー

からなる層との間にアラミド紙からなる層を挟む積層構造を含む構成とすることが、アラミド紙の吸水を低減できる点で好ましい。配線回路パターンが形成された金属層を含むアラミド積層体は回路基板として好適に用いることができる。

実施例 1

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。なお、各物性は次に示す方法により測定した。

[物性の測定法]

流動温度 (F T) : 熔融流動性を表す指標であり、その測定法は、毛細管式レオメーター ((株) 島津製作所製 高架式フローテスター C F T 5 0 0 型) で測定され、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱熔融されたサンプル樹脂 (約 2 g) を $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ の荷重下で内径 1 mm、長さ 10 mm のノズルから押し出した時に、該熔融粘度が 48, 000 ポイズを示す温度 ($^{\circ}\text{C}$) として表した。

光学異方性 : サンプル樹脂の熔融状態における光学異方性は、加熱ステージ上に置かれた粒径 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサンプル樹脂粉末を偏光下 $25^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して、肉眼観察または透過光量を X Y レコーダーに記録することで確認した。

フィルムの耐熱性の測定法 :

〈常用耐熱温度〉

フィルムを 50°C 、 100°C 、 150°C 、 200°C 、 250°C に保った循環オープン中に入れ、0 時間から 2500 時間まで 500 時間毎に取り出して一日恒温恒湿室 (23°C 、55%RH) に放置後、MD 方向の引張強度を測定し、強度の時間依存性曲線を得た。そこから、各温度で 0 時間での強度に対して半分の強度になる時間を求め、つぎに、得られた時間 (半減時間) を温度に対してプロットし、曲線を得て、半減時間 40000 時間の場合の温度を常用耐熱温度とした。なお、フィルムの引張強度は J I S C 2 3 1 8 に準拠して行った。

〈はんだ耐熱温度〉

はんだ耐熱温度は、加熱したハンダ浴に10秒間フィルムを浸漬し、収縮、熱分解による発泡が認められない上限の温度を評価した。

フィルムの水蒸気透過率、吸水率の測定法：

〈水蒸気透過度〉

JIS Z0208（カップ法）に準拠して温度40℃、相対湿度90%の条件で測定した。単位は $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ である。

なお水蒸気透過率は膜厚み換算していない。

〈吸湿率〉

基材フィルムを熱風オーブン中、120℃で2時間加熱乾燥させた後の質量をA、それを、20℃、70%RHに調整された恒温恒湿に保たれた室内に静置し、24時間後経過したあとの質量をBとし、次式により吸湿率を測定した。

$$\text{吸湿率 (\%)} = \{ (B - A) / B \} \times 100$$

〈線膨張率〉

ASTM D696に従い、セイコー電子（株）製熱分析装置TMA120を用いて測定し、以下の式によって算出した。

$$\alpha_1 = \Delta L / L_0 \cdot \Delta T$$

ここで、 α_1 ：熱線膨張係数（ $1/^\circ\text{C}$ ）

ΔL ：試験片の変化長

L_0 ：試験前の試験片長

ΔT ：温度差（ $^\circ\text{C}$ ）

支持基材フィルムの表面自由エネルギーの評価：

JIS K6768に準じ、標準液を塗布して判定した。

(参考例)

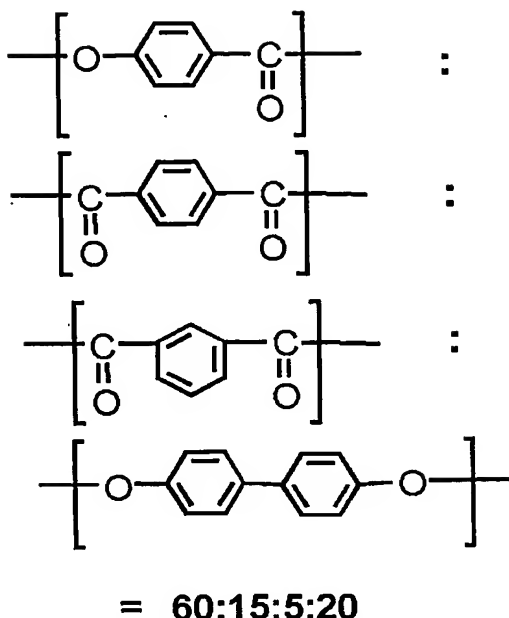
(1) 熔融時に光学異方性を呈する液晶ポリマー

(1-1) 熔融時に光学異方性を呈する液晶ポリマーを構成する (A) 液晶ポリ
エステル

p-アセトキシ安息香酸 8.3 kg (60 モル)、テレフタル酸 2.49 kg (15 モル)、イソフタル酸 0.83 kg (5 モル) および 4, 4'-ジアセトキシジフェニル 5.45 kg (20.2 モル) を、櫛型攪拌翼をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し 330℃ で 1 時間重合させた。この間に副生する酢酸ガスを冷却管で液化し回収、除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃ で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを細川ミクロン (株) 製のハンマーミルで粉砕し、2.5 mm 以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に 280℃ で 3 時間処理することによって、流動開始温度が 327℃ の粒子状の下記繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。

ここで流動開始温度とは、島津製作所製島津フローテスター CFT-500 型を用いて、4℃/分の昇温速度で加熱熔融された樹脂を、荷重 100 kgf/cm² のもとで、内径 1 mm、長さ 10 mm のノズルから押し出したときに、熔融粘度が 48000 ポイズを示す温度 (℃) をいう。

以下、該液晶ポリエステルを A-1 と略記する。このポリマーは、加圧下で 340℃ 以上で光学異方性を示した。液晶ポリエステル A-1 の繰り返し構造単位およびその構成比率は、次の通りである。



(1-2) 溶融時に光学異方性を呈する液晶ポリマーを構成する (B) 液晶ポリエステルと反応性を有する共重合体

特開昭61-127709号公報の実施例5に記載の方法に準じて、アクリル酸メチル/エチレン/グリシジルメタクリレート=59.0/38.7/2.3 (重量比)、ムーニー粘度=15のゴムを得た。以下該ゴムをB-1と略称することがある。

ここでムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃、ラージローターを用いて測定した値である。また、融解熱は0.01 J/gの感度を有するShimadzu社製DSC-50を用いて、10mgのサンプルにつき、走査温度10℃/min.で測定した。融点は検出できず、融解熱は測定できなかった。

(2) アラミド紙

市販のP-アラミドパルプ (アクゾノーベル社製、Twaron1094、比表面積は4.55 m²/g、濾水度は683 ml) を単体で37 g/m²目付で通常の方法で湿式抄紙し、280℃に設定したカレンダーロールを線圧25 kg/cmで通過させアラミド紙を得た。このアラミド紙の厚みは55 μmであった。裂断長は0

57 kmであった。吸湿率は4.5%であった。また、50℃～150℃で測定したTMA法による線膨張係数は、MD方向、TD方向共に、 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。該アラミド紙をP-1と呼ぶことがある。

実施例 1

A-1 82重量部、およびB-1 18重量部の配合比で、日本製鋼（株）製TEX-30型二軸押出機を用い、シリンダー設定温度350℃、スクリー一回転数450rpmで熔融混練を行ってA-1を連続相、B-1を分散相とする組成物を得た。この組成物ペレットは、加圧下で340℃以上で光学的異方性を示し、流動温度は328℃であった。得られた組成物をC-1と呼ぶことがある。

C-1を、円筒ダイを備えた60mmφの単軸押出機を用いてシリンダー設定温度350℃、スクリー回転数60rpmで熔融押出して、直径50mm、リップ間隔1.0mm、ダイ設定温度348℃の円筒ダイから上方へ熔融樹脂を押し出し、得られた筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入し、膨張させ、次に冷却させたのちニップロールに通してフィルムを得た。ブロー比2.5、ドローダウン比1.6であり、フィルムの実測平均厚みは25μmであった。該フィルムの水蒸気透過度は0.4 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)であり、吸水率は0.05%と良好であった。また、MD方向の引張弾性率は3400kgf/mmであり、破断伸びは2%以下であった。

常用耐熱温度は170℃であった。はんだ耐熱温度は285℃であった。また、該フィルムの表面自由エネルギーは40dyne/cmであった。

さらに50℃～150℃で測定したTMA法による線膨張係数は、MD方向： $-20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、TD方向 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり異方性が認められた。該フィルムをF-1と呼ぶことがある。

P-1とF-1を、①F-1、②P-1および③F-1、の順に重ね、325℃（C-1の流動温度マイナス3℃の温度）に設定したカレンダーロールを線

圧 25 kg/cm で通過させて平均実測厚み $77 \mu\text{m}$ の積層体 L-1 を得た。L-1 の吸水率は 0.8% と良好であった。また、 280°C に調整したハンダ浴に 10 秒間浸漬したところ変形は認められず外観も良好であった。

なお、 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で測定した TMA 法による線膨張係数は、MD 方向、TD 方向共に、 $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり異方性が認められなかった。

実施例 2

P-1 と実施例 1 で得た F-1 と、 $18 \mu\text{m}$ 厚みの電解銅箔 M-1 を、①M-1、②F-1、③P-1、④F-1 および⑤M-1 を、①～⑤の順に重ね、 325°C (C-1 の流動温度マイナス 3°C の温度) に設定したカレンダーロールを線圧 50 kg/cm で通過させて平均実測厚み $112 \mu\text{m}$ の積層体 L-2 を得た。L-2 の両表面の銅箔に通常のエッチング処理により銅箔残留面積率 20% の簡単な回路を作成し、両面回路基板 B-1 を得た。B-1 の吸水率は 0.8% と良好であった。また、 280°C に調整したハンダ浴に 10 秒間浸漬したところ変形は認められず外観も良好であった。また、ハンダ浴に浸漬した後も回路の破断等は認められなかった。

比較例 1

F-1 の代わりに市販の $25 \mu\text{m}$ 厚み PET フィルム (東洋紡エスペット) を用い、カレンダーロールの温度を 250°C 、線圧 80 kg/cm にした以外は実施例 1 と同様にして、平均実測厚み $78 \mu\text{m}$ の積層体 R-1 を得た。R-1 の吸水率は 1.6% と良好とはいえなかった。また、 280°C に調整したハンダ浴に 10 秒間浸漬したところ、大きく変形してしまった。

比較例 2

F-1 の代わりに市販の $25 \mu\text{m}$ 厚み PET フィルム (東洋紡エスペット) を用い、カレンダーロールの温度を 250°C 、線圧 100 kg/cm にした以外は

実施例 2 と同様にして、平均実測厚み $116\ \mu\text{m}$ の積層体 R-2 を得た。R-2 の両表面の銅箔に通常のエッチング処理により銅箔残留面積率 20% の簡単な回路を作成し、両面回路基板 R-3 を得た。R-3 の吸水率は 1.6% であった。

また、 280°C に調整したハンダ浴に 10 秒間浸漬したところ、大きく変形してしまい、一部回路の断線が認められた。

本発明により半田耐熱性、低吸湿性に優れ、かつ、異方性の少ないアラミド積層体を得ることができる。

請求の範囲

1. 液晶ポリマーをアラミド紙の表面およびその内部に含浸させ、アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを積層することからなるアラミド積層体の製造方法。
2. 液晶ポリマーが、(A) 液晶ポリエステルを連続相とし (B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物である請求項 1 に記載のアラミド積層体の製造方法。
3. 液晶ポリエステル樹脂組成物が (A) 液晶ポリエステルが 56.0～99.9 重量%、(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体が 44.0～0.1 重量%からなる組成物である請求項 2 に記載のアラミド積層体の製造方法。
4. アラミド紙からなる層と液晶ポリマーからなる層とを、液晶ポリマーの流動温度より 30℃低い温度から、400℃未満の温度範囲で、熱融着する請求項 1 に記載のアラミド積層体の製造方法。
5. 面圧 10 Kg/cm²以上または線圧 20 Kg/cm 以上の圧力で熱融着する請求項 4 に記載のアラミド積層体の製造方法。
6. アラミド紙と液晶ポリマーフィルムとを熱融着する請求項 1 または 2 に記載のアラミド積層体の製造方法。
7. 請求項 1 に記載のアラミド積層体を含むことを特徴とする回路基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/34, H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 865905 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 23 September, 1998 (23.09.98), Full text & JP 10-258491 A & JP 10-258492 A & JP 10-329270 A	1-7
Y	EP 697278 A (HOECHST CELANESE CORP.), 21 February, 1996 (21.02.96), Full text & JP 8-58024 A	1, 4-7
Y	JP 2000-34693 A (Du-Pont Teijin Advanced Papers Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
04 March, 2004 (04.03.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16142

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-141522 A (Oji Paper Co., Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.00), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 7-32549 A (Teijin Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), Full text (Family: none)	1-7
A	EP 734851 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 02 October, 1996 (02.10.96), Full text & JP 8-323923 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B27/34, H05K 1/03

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B 1/00-35/00, H05K 1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 865905 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 1998.09.23, 全文 & JP 10-258491 A & JP 10-258492 A & JP 10-32927 0 A	1-7
Y	EP 697278 A (HOECHST CELANESE CORP) 1996.0 2.21, 全文 & JP 8-58024 A	1, 4-7
Y	JP 2000-34693 A (デュポン帝人アドバンスドペー パー株式会社) 2000.02.02, 段落【0022】, 【00	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.03.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	23】 (ファミリーなし)	
Y	JP 2000-141522 A (王子製紙株式会社) 200 0.05.23, 全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 7-32549 A (帝人株式会社) 1995.02.0 3, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	EP 734851 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 1996.10.02, 全文 & JP 8-323923 A	1-7